



TITLE:

マグネシウム合金における第一原理計算

AUTHOR(S):

馬淵, 守

CITATION:

馬淵, 守. マグネシウム合金における第一原理計算. 京都大学化学研究所
スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2014, 2013: 104-105

ISSUE DATE:

2014-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/186365>

RIGHT:

マグネシウム合金における第一原理計算

The first principles calculations of magnesium alloys

京都大学大学院エネルギー科学研究科 エネルギー応用科学専攻 馬淵守

背景と目的

マグネシウム(Mg)は実用金属中最も低密度であり、軽量材料として高いポテンシャルを有しており、比強度や比剛性、リサイクル性などの点でも優れているため、近年注目を集めている金属材料の一つである。しかしながら、Mg はその hcp 構造に起因する異方性変形が変形のすべり系を制限し、加工性が悪いという欠点がある。すなわち、底面すべりでの変形が起こりやすい一方、柱面すべりでの変形が起こりにくく、その不均一変形のため加工の際に破断に至ってしまう。近年、Mg-Zn-Ca3 元系合金において加工性が劇的に改善するという結果が得られた。この加工性の改善は底面すべり変形と柱面すべり変形の異方性の低減に起因することが実験的にわかっている。その一方で、この異方性の低減は Mg-Zn、Mg-Ca の 2 元系では起こらないこともわかっている。そこで、本研究では、Zn と Ca の同時添加が底面すべり/柱面すべりの異方性を改善したことに着目し、その異方性改善メカニズムを電子論的に明らかにすることを目的とする。具体的には、純 Mg、Mg-Zn-Ca、Mg-Ca、Mg-Zn といった合金モデルを作成し、底面・柱面すべりの起こりやすさを転位の移動性の評価方法である Generalized Stacking Fault Energy (GSFE)、またその最大値である Unstable Stacking Fault Energy (γ_{us}) を用いて整理した。

検討内容

本研究での第一原理計算には、CASTEP を利用した。底面すべりと柱面すべりの起こりやすさを評価するため、それぞれ(a)底面すべりモデルと(b)柱面すべりモデルを作成した(pure Mg モデル)。続いて、それぞれ(a)底面すべりモデル、(b)柱面すべりモデルに対して、図 1 のとおりに Zn1 と Ca の位置にある Mg 原子をそれぞれ Zn と Ca に置換した Mg-Zn-Ca モデル、Ca の位置にある Mg 原子を Ca に置換した Mg-Ca モデル、Zn2 の位置にある Mg 原子を Zn に置換した Mg-Zn モデルの 3 つの合金モデルを作成した。この時 Mg-Zn-Ca モデルにおいては、Zn と Ca を最も安定になるように配置した。作成したそれぞれのモデルに対し、すべり面を境に上下の構造をずらすことにより GSFE を計算した。

結果及び考察

図 2 に各 Mg 合金モデルにおける底面すべりの GSFE 曲線を示す。pure Mg に対して、Zn を添加するとやや GSFE が下がり、Ca を添加すると大きく GSFE が減少す

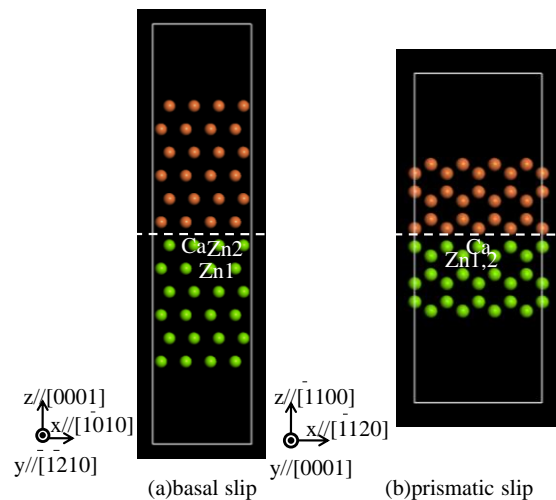


図 1 計算モデル: (a) 底面すべり、(b) 柱面すべり

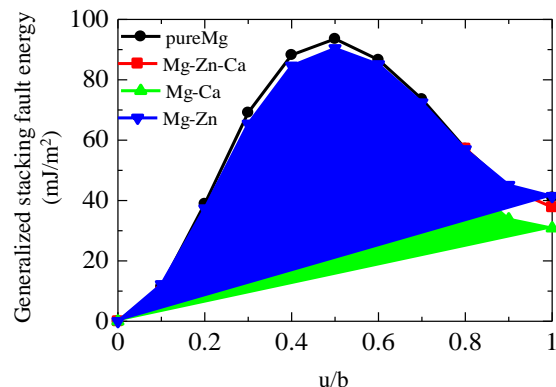


図 2 各 Mg 合金モデルにおける底面すべり GSFE 曲線

ることがわかる。ZnとCaを同時に添加したMg-Zn-Caモデルに対しては、Mg-ZnとMg-Caの間になっている。一方、図3に示される柱面すべりのGSFE曲線を見ると、底面すべりのGSFEと同様にZnはややGSFEを低下、Caは大きくGSFEを低下させる効果を示す。しかしながら、ZnとCaを同時に添加すると、底面すべりの場合と異なり、Mg-Zn-CaモデルのGSFEおよび、 γ_{us} はMg-Caよりやや低い値を示した。以上の底面すべり、柱面すべりの γ_{us} の値を表1にまとめる。最終的にMg-Zn-Caモデルが底面と柱面の γ_{us} の比が最も大きくなっていることがわかる。

この原因を調べるため、各モデルの電子密度分布を図4に示す。電子密度分布からCaの周りでは電子密度が大きく減少していることがわかる。また、Znの周りでは電子密度が増加している一方、その周辺のMgの電子密度が低下している。これはMg, Zn, Caの電気陰性度の大きさが $Zn > Mg > Ca$ の順番になっており、この順番で電子をひきつける力が強いことに起因している。

このため、底面すべりモデルでは、Caの1層下の面にZnが存在するため、Caによって奪われた電子がZnにより補完されるため(図4矢印部)、Mg-Caより高いGSFEを示したと考えられる。その一方で柱面すべりモデルでは、そのような現象は見られず、Mg-Caよりやや低いGSFEとなったことが示唆される。

以上より、ZnとCaを同時添加すると、その最安定位置と元素間の電気陰性度に起因する電子の移動のために、底面すべりと柱面すべりの異方性が緩和され、高い加工性を有するMg合金が作製できたことが示唆された。

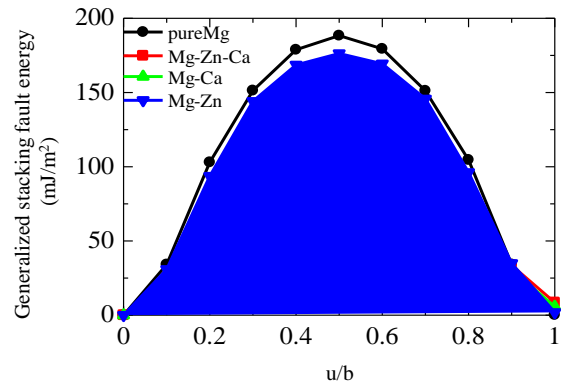


図3 各Mg合金モデルにおける柱面すべりGSFE曲線

表1 各Mg合金モデルの底面・柱面 γ_{us} とその比

	$\gamma_{us}(\text{basal})$ (mJ/m ²)	$\gamma_{us}(\text{prism})$ (mJ/m ²)	$\gamma_{us}(\text{basal})$ / $\gamma_{us}(\text{prism})$
pure Mg	94	189	0.50
Mg-Zn-Ca	76	137	0.56
Mg-Ca	70	138	0.51
Mg-Zn	91	177	0.51

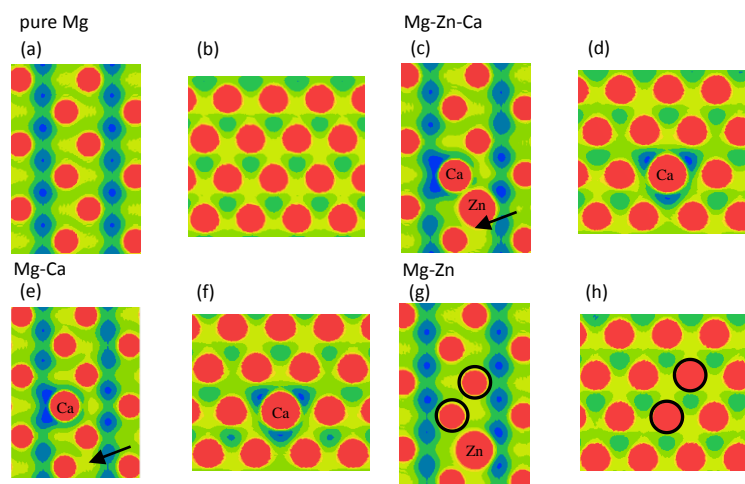


図4 各Mg合金モデルにおける電子密度:(a), (c), (e), (g) 底面すべりモデル、(b), (d), (f), (h)柱面すべりモデル

発表論文:なし

参考論文:なし